UEBER DIE

EINWIRKUNG VON HYDRAZINEN AUF NITRILE UNTER DEM EINFLUSSE VON NATRIUM.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

RUDOLF ENGELHARDT,
ASSISTENT AN DER KGL. SÄCHS. TECHN. HOCHSCHULE ZU DRESDEN.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER).
1896.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

VATER UND MUTTER

IN STETER DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0226

Einleitung.

Obgleich Kolbe und Frankland bereits im Jahre 1847 bei der Bildung von Kyanäthin, der durch Einwirkung metallischen Natriums auf Cyanäthyl hervorgehenden starken Base, die polymerisirende Wirkung dieses Metalles auf Nitrile beobachtet hatten[1]), sollten doch einige Jahrzehnte vergehen, ehe die Constitution jener Verbindung ihre Aufklärung fand. E. von Meyer gelang es, durch umfangreiche Untersuchungen diese Frage zu lösen, und damit zugleich die chemische Constitution der dem Kyanäthin homologen Basen, wie die des vorher von Bayer näher beschriebenen[2]), aus Cyanmethyl in gleicher Weise sich bildenden Kyanmethins nachzuweisen, und diese als alkylirte Amidomiazine zu erkennen.[3])

Gelegentlich dieser Arbeiten konnte nun E. von Meyer die interessante Thatsache feststellen, dass bei Mässigung der Reactionstemperatur durch Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels, wie Aether, Benzol etc., die Einwirkung des Natriums auf Nitrile in ganz anderer Weise sich vollzieht, wie ohne ein solches.[4]) Es stellte sich bald heraus, dass in diesem Falle nicht wie sonst 3 Mol. Nitril zu einem Kyanalkin zusammentreten, sondern dass sich die Polymerisation vielmehr

[1]) Ann. Chem. **65**, 269.
[2]) Ber. **2**, 319 u. **4**, 176.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **39**, 262. [4]) Das. **37**, 411.

nur auf 2 Mol. Nitril beschränkt, während ein drittes zur Bildung von Cyannatrium und Kohlenwasserstoff verwendet wird.[1])

Von diesen so entstehenden, als Dinitrile bezeichneten Körpern, deren erster Vertreter im Dipropionitril beobachtet wurde[2]), und ihren Abkömmlingen sind seit jener Entdeckung durch E. von Meyer und seine Schüler eine ganze Reihe in zahlreichen Abhandlungen beschrieben worden; es gehören diese Verbindungen theilweise der Fettreihe an, theilweise sind sie fettaromatischer Natur, je nachdem Nitrile der Fettreihe unter sich, oder mit solchen der aromatischen Reihe in Wirkung traten.

Im Anschluss an diese Reaction wurden nun neuerdings durch R. Walther Versuche angestellt[3]), welche ergaben, dass auch andere Körper, soweit sie ihrer chemischen Natur nach dazu geeignet sind, die Fähigkeit besitzen, sich mit Nitrilen unter dem Einflusse metallischen Natriums zu vereinigen. So wurde durch Einwirkung von 2 Mol. Natrium auf 2 Mol. Benzonitril und 1 Mol. Anilin neben Cyannatrium und Benzol das bereits früher von Bernthsen[4]) aus salzsaurem Anilin und Benzonitril gewonnene Benzenylphenylamidin erhalten, in dessen Constitution das Anilin dieselbe Rolle spielt, wie z. B. im Benzoacetodinitril das Acetonitril.

Wurde an Stelle des Anilins Phenylhydrazin angewandt, so wurde ebenfalls ein wohlcharakterisirtes festes Produkt erhalten, welches nach seiner Analyse auf einen Körper führte, der aus einem dem Benzenylphenylamidin entsprechenden Benzenylphenylhydrazidin durch Abspaltung von Ammoniak entstanden sein konnte.

Auf Vorschlag des Hrn. Prof. Dr. E. von Meyer habe ich es nun unternommen, den aus Phenylhydrazin und Benzonitril in genannter Weise erhaltenen Körper näher zu untersuchen, und die Reaction zwischen Nitrilen und Hydrazinen unter dem Einflusse von Natrium im Allgemeinen näher zu studiren.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **38**, 336. [2]) Das. **37**, 411.
[3]) Das. **50**, 91.
[4]) Ann. Chem. **184**, 350.

I. Einwirkung primärer Hydrazine auf Nitrile unter dem Einflusse von Natrium.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzonitril.

Zur Darstellung des von R. Walther[1]) beobachteten, aber nicht näher untersuchten Reactionsproduktes wurde in Rücksicht auf die bei der Dinitrilbildung beobachtete Reaction, bei welcher 2 Mol. Natrium und 3 Mol. Nitril in Wirkung treten, zu einem in einem Kolben befindlichen, durch etwa die dreifache Menge wasserfreien Benzols verdünnten Gemisch von 1 Mol. Phenylhydrazin (10,8 Grm.) und 2 Mol. Benzonitril (20,6 Grm.) so lange Natrium in feinen Scheibchen gefügt, bis nichts mehr von demselben gelöst wurde. Die Einwirkung des Natriums, welches sich während der ziemlich lebhaften Reaction mit tiefrother Farbe überzog, wurde durch Erwärmen des Gemisches eingeleitet und am Rückflusskühler bei Siedetemperatur zu Ende geführt; begleitet wurde dieselbe durch Abspaltung reichlicher Mengen von Ammoniak.

Nachdem zur Zerstörung etwa noch vorhandener Natriumtheilchen dem Kolbeninhalte einige Cubikcentimeter Alkohol zugefügt worden waren, blieb nach Entfernung dieses und des als Lösungsmittel dienenden Benzols durch Destillation auf dem Wasserbade im Kolben ein dickes, braungefärbtes, öliges Produkt zurück, das mit warmem Wasser gewaschen, beim Erkalten allmählich zu einem festen Kuchen erstarrte. Wurde derselbe in heissem 95procent. Alkohol gelöst, so schieden sich nach kurzer Zeit beim Reiben mit dem Glasstabe in reichlichen Mengen kleine, weisse, nadelförmige Krystalle ab, die bald einen dicken Krystallbrei bildeten, der dann abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und nochmals in gleicher Weise umkrystallisirt wurde.

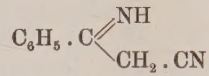
Auf diese Weise erhält man ein analysenreines Produkt, das je nach der längeren oder kürzeren Krystallisationszeit und der Concentration der Lösung in derben, farblosen Prismen, bis feinen, weissen Nadeln sich abscheidet.

Die Ausbeute betrug über 90% des unverdünnten Gesammtgemisches.

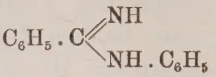
---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 91.

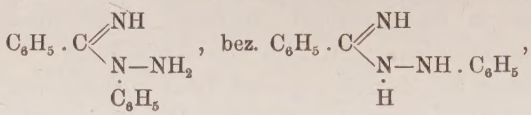
Es lag von vornherein nahe zu vermuthen, zumal R. Walther bei Ersatz des Phenylhydrazins durch Anilin unter sonst gleichen Bedingungen ein dem Benzoacetodinitril der Constitution:



entsprechendes Benzenylphenylamidin der Constitution:

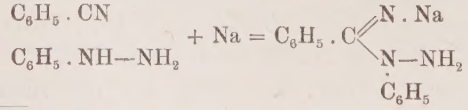


erhalten hatte[1]), bei dessen Bildung analog dem Verbrauch des zweiten Acetonitrils zu Methan und Cyannatrium das zweite Benzonitril zur Bildung von Benzol und Cyannatrium gedient hatte, dass das Phenylhydrazin in entsprechender Weise in Reaction treten könne, so zwar, dass man als Endprodukt einen Körper erhalten haben würde der Constitution:



je nachdem der Wasserstoff der Imid- oder ein solcher der Amidgruppe des Phenylhydrazins zum Stickstoff der Cyangruppe im Benzonitril gewandert wäre. Ein solcher Körper, der nach Pinner als Benzenylphenylhydrazidin[2]) oder nach Bamberger als Benzenylphenylamidrazon[3]) zu bezeichnen gewesen sein würde, ist bisher weder aus Imidoäthern und Phenylhydrazin erhalten worden, noch ist es Bamberger trotz mannigfaltiger Versuche[4]) gelungen, denselben aus Benzonitril und Phenylhydrazin zu gewinnen.

Diesem Körper hätte dann als primär sich bildendes Produkt eine Natriumverbindung vorausgehen sollen, deren Entstehung, der der Dinitrilnatriumverbindungen entsprechend, in folgender Weise gedacht war:

I. 

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 91.

[2]) Pinner, Imidoäther S. 205.

[3]) Ber. **26**, 2387. [4]) Das. S. 2388 Anm.

$$\text{bez. } C_6H_5 . C \begin{cases} N . Na \\ \underset{\underset{H}{\cdot}}{N}—NH . C_6H_5 \end{cases} + H.$$

II. $$C_6H_5 . CN + H + Na = C_6H_6 + NaCN.$$

Jedoch schon die Beobachtungen, welche man bei der Reaction selbst machen konnte, noch viel mehr aber die Eigenschaften und Analyse des in Wirklichkeit entstandenen Körpers deuteten darauf hin, dass die Umsetzung eine andere sein müsse, als die zunächst erwartete.

Machte sich, wie schon gesagt, einerseits eine kräftige Abspaltung von Ammoniak während derselben bemerkbar, so fiel es andererseits auf, dass nur verhältnissmässig wenig Natrium zur Durchführung der Reaction nöthig war, und dass von der Bildung einer primär entstehenden Natriumverbindung nichts bemerkt werden konnte.

Bildung von Cyannatrium trat bei einem Ansatze mit obigen Mengenverhältnissen nur in geringem Maasse, bei anderen mit weniger als 2 Mol. Benzonitril nur spurenweise oder gar nicht auf.

So verbrauchte der Ansatz von 10,8 Grm. Phenylhydrazin und 20,6 Grm. Benzonitril im Ganzen nur etwa 0,48 Grm. Natrium, während das gebildete Cyannatrium bei der Fällung mit Silbernitrat nur 0,829 Grm. Cyansilber lieferte, einer Menge von 0,303 Grm. Cyannatrium entsprechend. Ein anderer Ansatz von 1 Mol. Phenylhydrazin (5,4 Grm.) und 1 Mol. Benzonitril (5,1 Grm.) bedurfte zur Umsetzung ca. 0,2 Grm. Natrium, während Cyannatrium nicht nachgewiesen werden konnte.

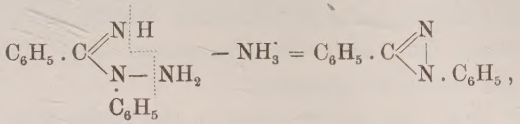
Nimmt man dagegen einen Ueberschuss von Benzonitril, so wird allerdings bei längerem Kochen der Natriumverbrauch und die Bildung von Cyannatrium reichlicher, es hängt diese Erscheinung jedoch dann mit dem Auftreten eines zweiten Produktes zusammen, das ausschliesslich entsteht, wenn Natrium auf Benzonitril allein in Benzollösung wirkt, und das neuerdings ebenfalls von Lottermoser beobachtet[1]) und als Dihydrotetraphenyltriazin vom Schmelzp. 190° gedeutet wurde.

Die bei der Analyse des obigen Reactionsproduktes ge-

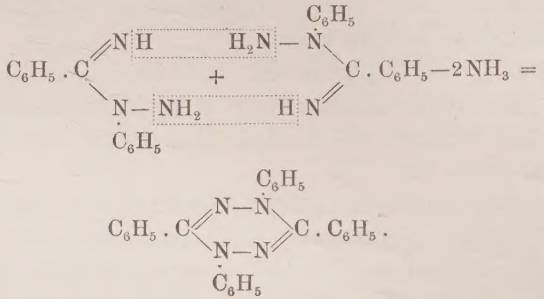
---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **53**, 53, 144.

fundenen Zahlenwerthe[1]) liessen sich nun zunächst in befriedigende Uebereinstimmung bringen mit den für einen Körper der empirischen Formel: $C_{13}H_{10}N_2$ berechneten, dessen Bildung aus einem Hydrazidin obiger Zusammensetzung durch Abspaltung von Ammoniak wohl möglich ist, und dessen Constitution folgendermassen hergeleitet werden kann:



falls er nicht die doppelte Molekularformel besitzt, die dann, etwa wie folgt, zu einem allgemein als Tetraphenyltetrazin zu benennenden Körper hätte führen können.



Jedoch die auf diese Vermuthung hin ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen und vor allem die Analysen mehrerer Abkömmlinge der erhaltenen Verbindung konnten dieselbe in keiner Weise bestätigen, sondern führten vielmehr zur Erkenntniss, dass das Molekül des neuen Körpers sich nicht aus gleichen Molekülen Benzonitril und Phenylhydrazin unter Austritt von Ammoniak bildet, sondern dass vielmehr

2 Mol. Nitril + 1 Mol. Phenylhydrazin — 1 Mol. Ammoniak

zusammentreten, unter Bildung eines Körpers der empirischen Zusammensetzung: $C_{20}H_{15}N_3$.

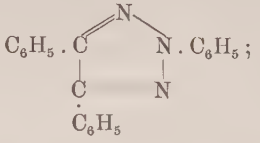
Wiewohl es nun bis jetzt noch nicht gelungen ist, das Produkt in fassbare Spaltungsprodukte zu zerlegen, so darf man doch wohl auf Grund seines unten näher zu beschreibenden, ausserordentlich beständigen, molekularen Aufbaues auf

[1]) Siehe S. 14.

eine Ringschliessung in seinem Kerne mit Sicherheit schliessen, und in Anbetracht der durch die Analysen gefundenen Zusammensetzung demselben die cyclische Bindung der Triazole zu Grunde legen, und somit also dasselbe als triphenylirtes Triazol auffassen.

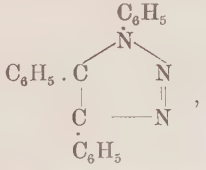
Es giebt nun im Ganzen vier Möglichkeiten, nach denen eine solche Ringschliessung erfolgen kann.

Erstens hätte sich bilden können ein Körper folgender Constitution:

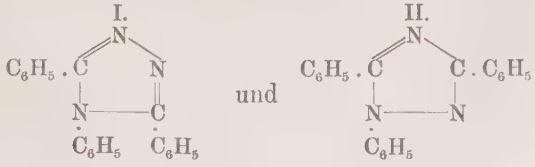


es ist jedoch dieser Fall insofern als ausgeschlossen zu betrachten, als ein dieser Constitution entsprechendes Triphenylosotriazol vom Schmelzp. 122° bereits früher von K. Auwers und V. Meyer dargestellt und charakterisirt worden ist[1]), dessen Eigenschaften sich mit denen vorliegenden Produktes nicht decken.

Eine zweite Möglichkeit, die die Kohlenstoffatome im Kern doppelt gebunden erscheinen lässt:



dürfte ohne Zwang nicht gut hergeleitet werden können und mit der Beständigkeit des Körpers gegenüber reducirenden Agentien und Halogenen, wie Brom, wenig in Einklang zu bringen sein; dagegen entbehren die beiden folgenden Constitutionsformen, welche noch möglich sind:

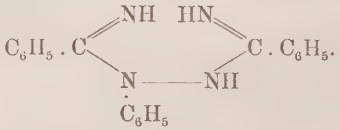


nicht einer gewissen Wahrscheinlichkeit.

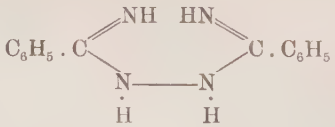
[1]) Ber. **21**, 2806.

In ganz besonderem Maasse ist dies aber der Fall bei Formel II, welche sich ohne Weiteres ergiebt, wenn man den Bildungsvorgang, der dann auch nur eine Erweiterung der ursprünglichen Ansicht bildet, etwa folgendermassen auffasst, wiewohl auch dadurch Klarheit über die Ursache des merkwürdig geringen Natriumverbrauchs nicht geschaffen wird, will man nicht die Wirkung des Natriums als Contactwirkung auffassen.

Nimmt man an, dass sich zunächst als intermediäres Produkt ein Benzenylphenylhydrazidin bildet, und dass dieses dann vermittelst eines weiteren beweglichen Wasserstoffatoms sich mit einem zweiten Molekül Benzonitril verbindet, so nämlich, dass eine der Dinitrilreaction entsprechende Umsetzung zuerst zwischen Phenylhydrazin und Benzonitril und dann abermals zwischen dem so entstandenen Hydrazidin und einem zweiten Molekül Benzonitril stattfindet, so gelangt man zu einem Dibenzenylphenylhydrazidin, für das man, von beiden möglichen Benzenylphenylhydrazidinen ausgehend, zu folgender Constitution geführt wird:

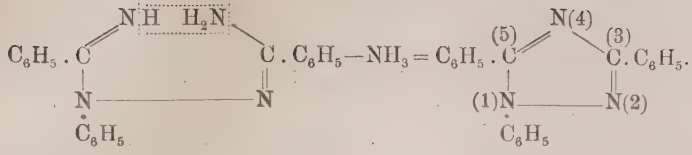


Dieses Dibenzenylphenylhydrazidin wäre nun ein dem von Pinner bei der Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther erhaltenen Dibenzenylhydrazidin[1]) der Constitution:



homologer Körper. Genau so, wie nun dieses durch Abspaltung von Ammoniak in ein Diphenyltriazol[2]) übergeht, bildet das Dibenzenylphenylhydrazidin unter derselben Bedingung ein Triphenyltriazol, ein Vorgang, der um so einleuchtender ist, wenn man annimmt, dass es, wie auch das Dibenzenylhydrazidin meistens thut, in seiner tautomeren Form als Amidoverbindung wirkt, und der in folgender Gleichung zum Ausdruck gelangt:

[1]) Ber. **26**, 2128; **27**, 984. [2]) Das. **27**, 988.



Das so entstandene Triazol würde dann als

1-Phenyl-c-diphenyltriazol

zu bezeichnen sein.

Wiewohl es nun durch das Misslingen von Versuchen, die angenommenen Zwischenprodukte zu isoliren, und den Körper und seine Homologen auf anderem Wege synthetisch darzustellen, experimentell noch nicht hat nachgewiesen werden können, inwieweit obige Erörterung den Thatsachen entspricht, so wird doch auf Grund der hohen Wahrscheinlichkeit, welche dieselbe für sich hat, den folgenden Darlegungen diese Formulirung zu Grunde gelegt werden.

Was nun das Produkt selbst anbelangt, so konnte seine anfangs beschriebene Darstellungsmethode in mehrfacher Weise abgeändert werden.

Es wurde z. B. ein Ansatz gemacht, bei dem das metallische Natrium durch wenig Natriumäthylat in fester Form ersetzt wurde, und zwar so, dass dasselbe nicht auf eine Lösung von Benzonitril und Phenylhydrazin in Benzol wirkte, sondern vielmehr dem unverdünnten Gemisch beider zugesetzt wurde. Beim Erhitzen auf dem Sandbade am Rückflusskühler trat auch hierbei andauernde Entwicklung von Ammoniak auf, und nach Beendigung derselben erstarrte der Inhalt des Kolbens beim Abkühlen zu einer festen Masse, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, das erwartete Triphenyltriazol vorstellte.

In eleganter Weise wurde ferner dieselbe Verbindung dadurch gewonnen, dass man zu einem siedend heissen Gemisch von 5 Grm. Phenylhydrazin und der entsprechenden Menge Benzonitril ohne Verdünnungsmittel ein Körnchen frisch bereitetes Phenylhydrazinnatrium von der Grösse etwa einer kleinen Erbse fügte. Es trat sofort eine ausserordentlich heftige Reaction ein, Ammoniak entwich unter Rothfärbung des Gemisches, und nachdem die Masse noch einige Minuten

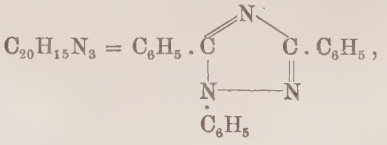
lang auf Siedetemperatur erhalten worden war, erstarrte sie unter Wasser zu einem nur schwach gelblich gefärbten Kuchen, der in guter Ausbeute nach einmaligem Umkrystallisiren ein analysenreines Produkt lieferte.

Wurde dagegen das gesammte Phenylhydrazin in seiner Natriumverbindung angewandt, so entstand zwar auch der gewünschte Körper, jedoch nur in geringer Ausbeute und Reinheit.

Bei einem Einschlusse von Phenylhydrazinchlorhydrat und Benzonitril im Druckrohr wurde nach 12stündigem Erhitzen auf 220° in diesem eine rothbraune, dünnflüssige Masse vorgefunden, aus der sich beim Verdünnen mit absolutem Alkohol reichliche Mengen von Chlorammonium abschieden, und in der mittelst der Chlorkalkprobe Anilin nachgewiesen werden, aus der man jedoch ein festes, sonstiges Umsetzungsprodukt nicht isoliren konnte. Die Masse roch nach Benzonitril und Phenylhydrazin noch ziemlich stark. Dagegen bildet sich das gewünschte Triphenyltriazol, wenn man metallisches Natrium auf ein Gemisch von Phenylhydrazinchlorhydrat und Benzonitril in Benzol einwirken lässt. Nebenher entsteht auch hier eine ziemliche Menge des bereits erwähnten Dihydrotetraphenyltriazins vom Schmelzp. 190°.

Das bei allen diesen Versuchen entstandene

1-Phenyl-c-diphenyltriazol,



zeigt den Schmelzp. 104° und ist ausser in Wasser in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig, Petroläther, Ligroïn und Pyridin zumal in der Wärme leicht löslich.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe gefunden:

1. 0,2853 Grm. Subst. gaben 0,8399 Grm. CO_2 u. 0,1365 Grm. H_2O.
2. 0,1846 Grm. Subst. gaben 0,5451 Grm. CO_2 u. 0,0847 Grm. H_2O.
3. 0,3818 Grm. Subst. gaben 48 Ccm. N bei 17° u. 748 Mm. Druck.
4. 0,1922 Grm. Subst. gaben 23,9 Ccm. N bei 18° u. 755 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	80,81	80,32	80,53 %	—	—
H	5,05	5,32	5,09 „	—	—
N	14,14	—	—	14,30	14,20 %.

Eine auf der Raoult'schen Methode der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung beruhende Molekulargewichtsbestimmung wurde unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel im Apparate von Beckmann[1]) ausgeführt.

Angewandt: 18,9375 Grm. Benzol.

	Gelöste Substanz:	Erstarrungsp. des Benzols:	Erstarrungsp. der Lösung:	Depression:
1.	0,2257 Grm.	4,69	4,48	0,21
2.	0,4136 „	4,69	4,30	0,39
3.	0,6620 „	4,69	4,09	0,60.

Molekulargewicht.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.
M	297	276	273	268.

Ueberraschend ist die ausserordentliche Beständigkeit, welche die Verbindung den verschiedensten Reagentien gegenüber auszeichnet.

Bei gewöhnlichem Barometerdruck destillirt sie, ohne Zersetzung zu erleiden, über 360°.

Versuche, den Körper zu oxydiren, blieben ohne Erfolg, sowohl bei Anwendung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure als auch von Chromsäure in eisessigsaurer Lösung; ebenso wenig vermochte Kaliumpermanganat in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung eine oxydirende Wirkung hervorzurufen.

Dieselbe Beständigkeit, welche oxydirenden Mitteln gegenüber zu Tage trat, konnte jedoch auch bei Anwendung reducirender Agentien beobachtet werden.

Zum Zwecke der Reduction wurde eine gewisse Menge des Körpers in wenig Aethyl-, bezw. Amylalkohol gelöst und bei Siedetemperatur dem Einflusse metallischen Natriums unterworfen. Nach Beendigung der Reaction erwies sich jedoch das Produkt als vollkommen unverändert, ein Resultat,

[1]) Z. phys. Ch. 2, 638.

welches ebenfalls bei einem Versuch, dasselbe mit Zinkstaub in alkoholisch salzsaurer Lösung zu reduciren, erhalten wurde.

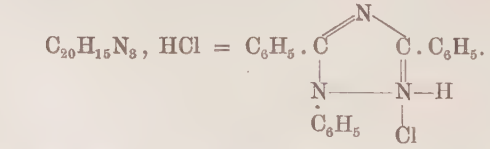
Wurde der Körper mit einem grossen Ueberschusse höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 und Phosphor im Einschlussrohre während 6 Stunden auf 150° erhitzt, so bemerkte man beim Oeffnen des Rohres, dem eine beträchtliche Menge Jodwasserstoff entwich, neben dem vollkommen in Jodphosphonium umgewandelten Phosphor am Boden der Röhre eine Menge kleiner Krystallblättchen, über denen eine dicke, syrupartige Masse schwamm. Dieselbe wurde von den Krystallen getrennt, und erstarrte rasch beim Einbringen in kaltes Wasser. Sie erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als vollkommen unverändertes Ausgangsmaterial.

Was die Krystalle anbelangt, so schieden sie beim Versetzen mit einigen Tropfen Wasser energisch Jodwasserstoff ab, und gingen in weisse Flocken über, die ebenfalls als ursprüngliches Produkt charakterisirt werden konnten, dessen unbeständiges Jodhydrat demnach in jenen Blättchen wohl vorgelegen hatte.

Von Säuren wird das Triphenyltriazol in seinem molekularen Aufbau ferner ebenso wenig angegriffen, wie es von Alkalien verändert wird.

Sowohl mit Salzsäure, als auch mit alkoholischer Kalilauge, im Druckrohr während 6 Stunden auf 200° erhitzt, zeigte es beim Oeffnen der Röhre keine Veränderung; auch über eine ca. 25 Cm. lange Schicht von glühendem Zinkstaub konnte es geleitet werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

1-Phenyl-c-diphenyltriazolchlorhydrat,



Wenn man das Triphenyltriazol in Aether oder Benzol löst und in der Kälte in diese Lösungen einen Strom getrockneter Salzsäure leitet, so scheidet sich sofort ein in beiden Lösungsmitteln unlöslicher, weisser Körper als feines Pulver ab.

Dasselbe wurde rasch abgesaugt, mit wasserfreiem Aether gewaschen und im wenig evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und geht beim Erwärmen desselben in das ursprüngliche Triphenyltriazol vom Schmelzp. 104° über, unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

Das getrocknete Produkt selbst schmilzt, indem es einige Grade vorher erweicht, unter Bläschenentwicklung bei 169°.

Löst man dasselbe in Alkohol, so giebt es ebenfalls den Chlorwasserstoff wieder ab, und man erhält die ursprüngliche Base beim Auskrystallisiren zurück.

Eine Chlorbestimmung wurde in der Weise durchgeführt, dass man das entstandene Chlorhydrat mit wässrigem Ammoniak so lange kochte, bis keine Bläschenentwicklung mehr zu beobachten war und der Körper vollkommen zu einem klaren Oele geschmolzen, d. h. in das in heissem Wasser schmelzende, freie Triphenyltriazol übergegangene war; die Lösung wurde von diesem, welches beim Abkühlen schnell erstarrt, abfiltrirt, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt.

Es ergaben auf diese Weise:

0,1487 Grm. Substanz 0,0628 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3$, HCl:	Gefunden:
Cl	10,64	10,37 %.

Bei Formulirung des Chlorhydrats wird man nicht fehl gehen, wenn man das Stickstoffatom in Stellung 2 als dasjenige bezeichnet, an welches sich die Salzsäure anlagert, da es hierzu infolge seiner benachbarten Stellung zum Stickstoff in 1 am meisten befähigt ist.

Nitroderivate des Triphenyltriazols.

Nitrirt man das Triphenyltriazol mit concentrirter Salpetersäure in Eisessig, so erhält man bei einer Temperatur von ca. 125° einen in feinen, glänzenden, gelben Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 175° schmilzt und sich gut aus Alkohol umkrystallisiren lässt, in wenig guter Ausbeute.

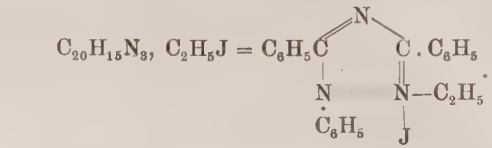
Wendet man dagegen concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure als Nitrirungsgemisch an, so resultirt ein bedeutend höher schmelzendes Produkt, das wenig in heissem

Alkohol, besser in heissem Eisessig, leicht aber in Pyridin löslich ist und aus jenem in kleinen Blättchen krystallisirt erhalten wird.

Einer näheren Untersuchung wurden beide Körper, die sich mit Phenylhydrazin unter Entwicklung von Stickstoff leicht reduciren lassen, nicht unterworfen.

Einwirkung von Aethyljodid auf Triphenyltriazol.

1-Phenyl-c-diphenyltriazoliumäthyljodid,



Einige Gramm des Triphenyltriazols wurden im Einschlussrohr während 4 Stunden mit Jodäthyl und absolutem Aethylalkohol auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres hatte sich neben Aethyläther eine braune, syrupöse Masse gebildet, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden konnte, schwer in heissem Benzol und nicht in Aether löslich war. Dieselbe wurde durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt, und so in feinen, weissen Kryställchen erhalten. In heissem Wasser sind diese löslich, es scheidet sich jedoch beim Abkühlen das Produkt in schleimigem Zustande wieder aus. Die Krystalle schmelzen bei 145°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

0,1692 Grm. Subst. gaben 12,9 Ccm. N bei 12° und 755 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3$, C_2H_5J:	Gefunden:
N	9,29	8,96 %.

Eine directe Jodbestimmung wurde wie folgt ausgeführt. Der Körper wurde in sehr verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung heiss mit Silbernitrat gefällt und mit Salpetersäure angesäuert. Es ergaben dann:

0,1594 Grm. Substanz 0,0815 Grm. Jodsilber.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3$, C_2H_5J:	Gefunden:
J	28,03	27,6 %.

Platindoppelsalz des 1-Phenyl-c-diphenyltriazoliumäthylchlorids.

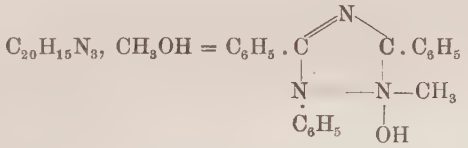
Löst man die eben beschriebene Verbindung in verdünnter Schwefelsäure, und setzt man zu dieser Lösung Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, so fällt in schwach gelblichen Flocken ein basischer Körper aus, welcher die Oxyäthyltriazoliumbase repräsentirt. Derselbe wurde abgesaugt, sorgfältig gewaschen, und in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst. Auf Zusatz von Platinchloridlösung schied sich sofort ein fleischfarbenes Platindoppelsalz aus, welches unlöslich in verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol, bei einer Platinbestimmung folgendes Ergebniss bot:

0,1869 Grm. Substanz gaben 0,0343 Grm. Platin.

	Berechnet für $[C_{20}H_{15}N_3, C_2H_5Cl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	18,34	18,35 %.

Einwirkung von Methyljodid auf Triphenyltriazol.

1-Phenyl-c-diphenylmethyltriazoliumhydroxyd,



Zur weiteren Charakterisirung des Triphenyltriazols wurde seine Oxymethylverbindung dargestellt. Dazu wurde das Triazol mit einem Ueberschusse von Jodmethyl und Methylalkohol etwa 4 Stunden lang auf 150° unter Druck erhitzt. Beim Oeffnen des Einschlussrohres fand sich in der Flüssigkeit, welcher reichlich Methyläther entwich, eine braune, dickflüssige Masse abgeschieden, die unter Wasser bald erstarrte. Das feste Produkt wurde auf dem Thonteller getrocknet, und in viel heissem Benzol gelöst, aus dem es beim Erkalten in körnigen Krystallen sich ausschied, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein erhalten wurden; sie stellten die Jodmethylverbindung des Triphenyltriazols dar. Löste man den so erhaltenen Körper in verdünnter Schwefelsäure, und fügte man zu dieser Lösung bis zur alkalischen Reaction Natronlauge, so fiel auch hier in gelblichen Flocken eine Base aus, welche

abgesaugt, getrocknet und aus heissem Benzol, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde.

Auf diese Weise erhielt man sie in weissen, körnigen Krystallen vom Schmelzp. 181°. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether und enthalten 1 Mol. Krystallbenzol.

Bei der Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergaben sich folgende Werthe:

1. 0,1797 Grm. Subst. gaben 0,5035 Grm. CO_2 u. 0,0905 Grm. H_2O.
2. 0,1561 Grm. Subst. gaben 17,5 Ccm. bei 12° u. 748 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3CH_3OH$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,59	76,41 %	—
H	5,77	5,59 „	—
N	12,76	—	13,05 %.

Bei der Ermittlung des Stickstoffgehaltes der mit Krystallbenzol krystallisirten Base ergaben dagegen

0,2873 Grm. Substanz 26,7 Ccm. N bei 17° und 742 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3$, $CH_3OH+C_6H_6$:	Gefunden:
N	10,32	10,49 %.

Nach dem Trocknen bei 100° hatten verloren an Gewicht

0,3034 Grm. krystallbenzolhaltiger Substanz: 0,0600 Grm.

Berechnet auf 1 Mol. Krystallbenzol:	Gefunden:
19,16	19,78 %.

Platindoppelsalz des 1-Phenyl-c-diphenylmethyltriazoliumchlorids.

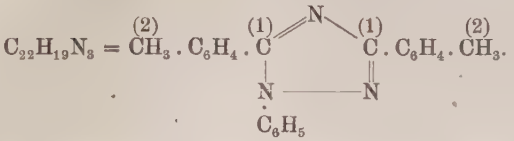
Versetzt man die salzsaure, wässrige Lösung des oben beschriebenen Körpers mit einer solchen von Platinchlorid, so fällt als reichlicher Niederschlag ein in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol unlösliches, orangefarbenes Platindoppelsalz aus. Dasselbe wurde einer Analyse unterworfen, bei der die Resultate folgende waren.

1. 0,1631 Grm. Substanz gaben 0,2930 Grm. CO_2 u. 0,0550 Grm. H_2O.
2. 0,2366 Grm. Substanz gaben 16,7 Ccm. N bei 11° u. 760 Mm. Druck.
3. 0,1542 Grm. Substanz gaben 0,0292 Grm. Pt.

	Berechnet für $[C_{20}H_{15}N_3, CH_3Cl]_2PtCl_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	48,86	48,99 %	—	—
H	3,50	3,75 „	—	—
N	8,14	—	8,35 %	—
Pt	18,85	—	—	18,93 %.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ortho-Tolunitril.

1-Phenyl-c-diorthotolyltriazol,



Bei der Darstellung dieses Ditolyltriazols wurde in ganz entsprechender Weise verfahren, wie bei der Darstellung des Triphenyltriazols, indem nämlich ein Gemisch von Phenylhydrazin und Ortho-tolunitril mit Benzol verdünnt und dann dem Einflusse metallischen Natriums bei Siedetemperatur ausgesetzt wurde.

Im Verlaufe der Reaction konnten genau dieselben Beobachtungen gemacht werden, wie Ammoniakabspaltung, geringer Verbrauch von Natrium und keine oder nur sehr geringe Bildung von Cyannatrium, sobald kein Ueberschuss von Tolunitril vorhanden war.

Das in ebenfalls guter Ausbeute erhaltene Reactionsprodukt krystallisirt in feinen, asbestartig verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 86°, welche sehr leicht löslich in den gebräuchlichsten Solventien ausser in Wasser sind, und am besten reinweiss aus wässrigem Alkohol erhalten werden können.

Erhalten wurden folgende Analysenwerthe.

1. 0,2120 Grm. Substanz gaben 0,6304 Grm. CO_2 u. 0,1126 Grm. H_2O.
2. 0,1357 Grm.Substanz gaben 16,6 Ccm. N bei 24° u. 755 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	81,23	81,09 %	—
H	5,85	5,90 „	—
N	12,92	—	13,27 %.

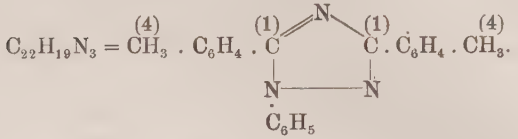
Die Absicht, ein Chlorhydrat des Di-ortho-tolylphenyltriazols darzustellen und dessen Chlorgehalt zu bestimmen, scheiterte an dem Umstande, dass beim Einleiten von getrockneter Salzsäure in eine ätherische, bez. benzolische Lösung kein fester Körper ausfiel, sondern eine schmierig sich an den Gefässwandungen ansetzende Masse erhalten wurde.

Beim Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol wurde aus derselben das ursprünglich gelöste Produkt wieder zurückerhalten.

Ein anderer Versuch, welcher den Zweck hatte, die Methylgruppen durch Oxydation in Carboxyl überzuführen, gelang ebenfalls nicht, weder bei Anwendung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder Chromsäure und Eisessig, noch bei Benutzung von Kaliumpermanganat. In allen diesen Fällen wurde dass Di-ortho-tolylphenyltriazol nicht angegriffen, ein abermaliger Beweis für die Beständigkeit dieser Verbindungen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Para-Tolunitril.

1-Phenyl-c-diparatolyltriazol,



Zur Darstellung dieser, den beiden bereits beschriebenen Triazolen homologen Verbindung wurde die bei jenen angewandte Darstellungsmethode auf ein Gemisch von Phenylhydrazin und Para-Tolunitril übertragen. Unter den früher beschriebenen entsprechenden Begleiterscheinungen wurde schliesslich in guter Ausbeute eine Verbindung obiger Zusammensetzung gewonnen, welche am besten aus Alkohol umkrystallisirt werden kann, und in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 115° erhalten wird. Dieselben sind ausser in Wasser in den meisten Lösungsmitteln löslich, und führten zu den nachstehenden Analysenresultaten.

1. 0,2051 Grm. Substanz gaben 0,6120 Grm. CO_2 u. 0,1102 Grm. H_2O.
2. 0,2322 Grm. Substanz gaben 0,6925 Grm. CO_2 u. 0,1230 Grm. H_2O.
3. 0,1346 Grm. Substanz gaben 0,4079 Grm. CO_2 u. 0,0722 Grm. H_2O.
4. 0,2649 Grm. Substanz gaben 29,7 Ccm. N bei 11° u. 745 Mm. Druck.
5. 0,1506 Grm. Substanz gaben 16,8 Ccm. N bei 11° u. 752 Mm. Druck.

	Berechnet für	Gefunden:				
	$C_{22}H_{19}N_3$:	1.	2.	3.	4.	5.
C	81,23	81,37	81,34	81,43 %	—	—
H	5,85	5,96	5,88	5,96 „	—	—
N	12,92	—	—	—	13,06	13,12 %.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die auf kryoskopischem Wege in Phenollösung vorgenommen wurde, lieferte bei

Anwendung des von Eykmann[1]) angegebenen Apparates folgende Werthe.

Angewandt: 14,1725 Grm. Phenol.

	Gelöste Substanz:	Proc.-Gehalt:	Gefrierpunktsdepression:
1.	0,4319 Grm.	3,05	0,72
2.	0,6454 „	4,55	1,07.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
M	325	322	323.

1-Phenyl-c-diparatolyltriazolchlorhydrat.

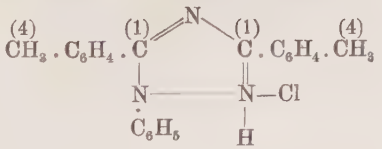
Löst man das diesem Chlorhydrat zu Grunde liegende Triazol in Aether, worin es sich schon in der Kälte leicht löst, so fällt beim Einleiten trockner Salzsäure jenes als weisses, feines Pulver aus. Dasselbe ist wenig beständig insofern, als es seinen Chlorwasserstoff in Wasser oder Alkohol bereits beim Erwärmen wieder abgiebt, im trocknen Zustande geschieht dies erst beim Schmelzen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 180°.

Bei einer Chlorbestimmung, die entsprechend derjenigen beim Chlorhydrat des Triphenyltriazols ausgeführt wurde, lieferten:

0,3314 Grm. Substanz 0,1284 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3$, HCl:	Gefunden:
Cl	9,27	9,58 %.

In Uebereinstimmung mit der bisher zu Grunde gelegten Formulirung soll diesem Produkte folgende Constitution



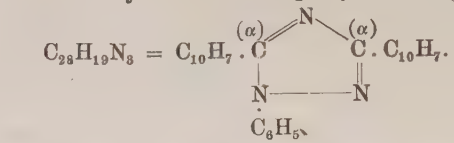
zuerkannt werden.

---

[1]) Z. phys. Ch. 2, 964.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Naphtonitril.

1-Phenyl-c-di-α-naphtyltriazol,



Zur Darstellung dieses Körpers wurde auch hier wieder ganz entsprechend der Methode verfahren, welche allgemein zur Gewinnung der vorher näher beschriebenen Homologen geführt hatte. Die Reaction verlief unter denselben Erscheinungen wie oben.

Nach dem Abdestilliren des für Phenylhydrazin und α-Naphtonitril als Verdünnungsmittel dienenden Benzols blieb eine ölige Masse zurück, die aber nach Auskochen mit Wasser nicht zum völligen Erstarren zu bringen war, sondern vielmehr nur ein zähes, knetbares Produkt lieferte, das sich leicht in Essigäther, Benzol und Pyridin, weniger leicht in Alkohol und Aether löste. Trotz Anwendung der verschiedensten Concentrationsgrade solcher Lösungen, wollte es nicht gelingen, den Körper daraus zur Krystallisation zu bringen, vielmehr schied er sich beim Abkühlen entweder direct als Oel wieder aus, oder wurde beim allmählichen Verdunsten derselben in demselben Zustande erhalten. Setzte man dagegen einer alkoholischen Lösung des Produktes etwas wässrige Salzsäure zu und goss man diese dann in viel kaltes Wasser, so schieden sich fast rein weiss aussehende Flocken ab, die abgesaugt, auf dem Thontteller getrocknet und nochmals in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt wurden.

Nach dem Auswaschen und Trocknen des auf diese Weise vollkommen fest erhaltenen Produktes wurde versucht, dasselbe nunmehr aus irgend welchen Lösungsmitteln umzukrystallisiren, der Erfolg war jedoch derselbe wie vorher. Schon beim Uebergiessen des Körpers mit Alkohol, Benzol u. dergl. beobachtete man, dass sich derselbe beim gelinden Erwärmen zu einer bräunlichen Masse zusammenballte, dieselbe löste sich mit derselben Farbe, um ebenfalls ölig sich wieder abzuscheiden.

Da unter diesen Umständen von einer Reinigung des Körpers durch Krystallisation abgesehen werden musste, so

wurde das durch Ausfällen mit Wasser aus einer salzsäurehaltigen alkoholischen Lösung gewonnene feste Produkt, welches nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser keinen Chlorgehalt anzeigte, und das nach dem Trocknen auf dem Thonteller stark electrische Eigenschaften zeigte, einer Stickstoffbestimmung unterworfen.

0,2873 Grm. Substanz gaben 28,6 Ccm. N bei 17° u. 744 Mm. Druck.

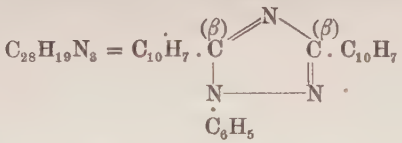
	Berechnet für $C_{28}H_{19}N_3$:	Gefunden:
N	11,48	11,26 %.

Der Schmelzpunkt der Substanz konnte nicht ermittelt werden, da dieselbe augenscheinlich nicht rein war und einen constanten Werth nicht ergab. Die zur Stickstoffbestimmung verwendete Menge schmolz nach vorherigem Erweichen unter Braunfärbung bei etwa 75°—78°.

Von einer näheren Charakterisirung wurde wegen der schwierigen Reinigung vorläufig Abstand genommen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Naphtonitril.

1-Phenyl-c-di-β-naphtyltriazol,



Wendet man an Stelle des α-Naphtonitrils das demselben isomere β-Naphtonitril an, so erhält man als Reactionsprodukt eine Verbindung, die sich leicht rein gewinnen lässt, und aus deren Analyse hervorgeht, dass sich die Nitrile der Naphtalinreihe ebenso gegenüber Phenylhydrazin verhalten wie ihre Homologen in der Benzolreihe. Auch bei der Darstellung dieses Körpers wurde, wie bisher überall, neben Entwicklung von Ammoniak ein geringer Verbrauch von Natrium festgestellt. Man erhält nach Abdampfen des Benzols ein Produkt, das sehr rasch erstarrt, zumal beim Uebergiessen mit etwas absolutem Alkohol, und welches aus diesem, in dem es auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, nach zweimaligem Umkrystallisiren vollkommen analysenrein erhalten werden kann.

Der Körper krystallisirt in kleinen, sich zu Flocken vereinigenden, weissen Nadeln, und ist leicht löslich in heissem

Pyridin, Amylalkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, Aceton und Essigäther, schwerer in Aethyl- und Methylalkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 160°.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe gefunden.

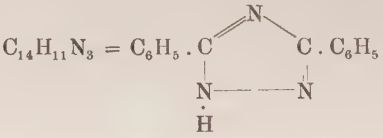
1. 0,1817 Grm. Substanz gaben 0,5615 Grm. CO_2 u. 0,0800 Grm. H_2O.
2. 0,1950 Grm. Substanz gaben 17,9 Ccm. N bei 10° u. 758 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{28}H_{19}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	84,63	84,28 %	—
H	4,79	4,89 „	—
N	10,57	—	10,92 %.

Einwirkung von Natrium auf Benzonitril und Hydrazinsulfat.

Ausgehend von dem Gedanken an die Möglichkeit, dass es gelingen könne, durch Einwirkung von Natrium auf Benzonitril und Hydrazinsulfat ein

c-Diphenyltriazol,



zu erhalten, ebenso wie man das homologe, phenylirte Triazol erhält bei der zwischen Natrium, Benzonitril und Phenylhydrazinchlorhydrat stattfindenden Reaction, wurde ein dem entsprechender Ansatz gemacht.

Es machte sich auch in diesem Falle eine Einwirkung des Natriums bemerkbar, jedoch blieb hier die Entwicklung des Ammoniaks aus, und nach Beendigung des Processes war bedeutend mehr Natrium als sonst verbraucht und eine reichliche Menge Cyannatrium gebildet worden. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde das Benzol von dem noch zum grössten Theil vorhandenen Hydrazinsulfat abgegossen und verdampft. Aus dem Rückstande, welcher bald erstarrte, wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in guten Krystallen eine Verbindung gewonnen, die sich jedoch durch Schmelzpunkt und durch ihre charakteristischen Eigenschaften als das oben schon mehrfach erwähnte Dihydrotetraphenyltriazin erwies. Ein zweites festes Produkt konnte nicht beobachtet werden, ein Beweis

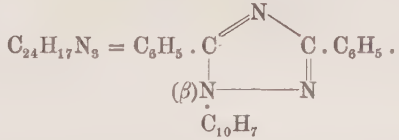
dafür, dass das Benzonitril allein vom Natrium beeinflusst worden war, ohne Theilnahme des Hydrazinsulfats an der Reaction. Es ergab sich jedoch nun weiterhin, dass die bei obigem Versuche vermisste Ammoniakabspaltung sofort eintritt, wenn man das bis dahin vollkommen wasserfreie Benzol mit einigen Cubikcentimetern Wasser versetzt.

In der Hoffnung, dass es möglicher Weise gelingen könne, dann oben genanntes c-Diphenyltriazol, das mit dem von Pinner dargestellten o-Diphenyltriazol vom Schmelzp. 122° hätte identisch sein können, zu erhalten, wenn durch die Gegenwart von Wasser und der sich aus diesem mit dem Natrium bildenden Natronlauge das Hydrazinsulfat in Hydrazinhydrat und Natriumsulfat hätte zerfällen können, wurde der obige Versuch nochmals wiederholt, nur mit der Abänderung, dass auf 100 Ccm. Benzol 1 Ccm. Wasser von Anfang an zugesetzt wurde.

Der Process verlief nunmehr beim Erhitzen unter regelmässiger Abspaltung von Ammoniak. Nach einigen Stunden wurde der flüssige Kolbeninhalt von einem am Boden befindlichen salzartigen Bodensatz abgegossen und verdampft. Während dieser zum grössten Theil aus gebildetem Natriumsulfat bestand neben sehr wenig Cyannatrium und etwas unverändertem Hydrazinsulfat, erhielt man beim Abdampfen des Benzols einen dunkelroth gefärbten Syrup, der noch stark nach Benzonitril roch und beim Erkalten zu einer dicken, fadenziehenden Masse wurde. Trotz vielfacher Versuche, daraus ein festes Umsetzungsprodukt zu gewinnen, ist jedoch bis jetzt ein dem entsprechendes Resultat noch nicht erzielt worden, da sich bisher stets ölig ausfallende Substanzen ergaben ohne charakterisirende Merkmale.

Einwirkung von β-Naphtylhydrazin auf Benzonitril.

1-β-Naphtyl-c-diphenyltriazol,



Um zu sehen, ob auch die primären Hydrazine der Naphtalinreihe mit Nitrilen unter dem Einflusse von Natrium Triazole

bilden, wurden 2 Mol. Benzonitril und 1 Mol. β-Naphtylhydrazin in Benzol gelöst und der Einwirkung metallischen Natriums unterworfen. Es zeigte sich zunächst auch in diesem Falle reichliche Entwicklung von Ammoniak und geringer Verbrauch von Natrium. Nach Beendigung der Reaction und dem Verdampfen des Benzols blieb ein fest werdender Rückstand im Kolben, der mit Wasser gewaschen, abgepresst und aus Alkohol, aus dem er sich leicht umkrystallisiren lässt, nach kurzem Kochen mit Thierkohle in feinen, weissen Nadeln analysenrein erhalten wurde.

In seinen Eigenschaften schliesst er sich den oben beschriebenen Homologen an; er ist leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, schwer in kaltem und leicht in heissem Alkohol, wenig löslich in Petroläther und unlöslich in Wasser, ferner zeigt er nur schwach basische Eigenschaften und schmilzt unzersetzt bei 144°.

Eine Stickstoffbestimmung, welche folgende Werthe gab:

0,2110 Grm. Substanz gaben 22,8 Ccm. Stickstoff bei 17° und 751 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N	12,10	12,33 %.

bestätigt, dass die Reaction in der erwarteten Weise sich vollzogen hatte.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aceto-, bezw. Propionitril.

Wendet man unter sonst gleichen Bedingungen an Stelle der bisher benutzten Nitrile der aromatischen Reihe solche der Fettreihe wie Acetonitril oder Propionitril an, so ist von einer Triazolbildung im obigen Sinne nichts zu bemerken. Es entsteht in diesem Falle eine sich im Benzol deutlich abscheidende Natriumverbindung, die aber zur Analyse nicht isolirt werden kann, weil sie sich beim Absaugen sofort zersetzt und in eine dunkelrothe, ölige Masse verwandelt, welche bisher noch nicht zur Krystallisation zu bringen war. Während der Reaction findet jedoch dauernde Abspaltung von Ammoniak statt. Es muss dies um so mehr Wunder nehmen,

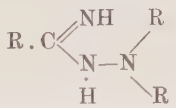
als man als festes Produkt wenigstens hätte ein der Natriumverbindung entsprechendes Diaceto-, bezw. Dipropionitril erwarten können, unter der Annahme, dass die Dinitrilbildung leichter eintritt, als eine Triazolbildung unter Theilnahme des Phenylhydrazins.

Anmerkung. Es sei an dieser Stelle zugleich mit erwähnt, dass ein ganz entsprechendes Resultat auch bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylcyanid beobachtet, und dass die Triazolbildung auch nicht bei Ersatz des metallischen Natriums durch Natriumäthylat herbeigeführt wurde.

II. Einwirkung secundärer Hydrazine auf Nitrile unter dem Einflusse von Natrium.

Nachdem durch den ersten Theil vorliegender Arbeit die bei der Einwirkung primärer Hydrazine auf Nitrile unter dem Einflusse von Natrium eintretende Reaction näher gekennzeichnet werden konnte, war es wichtig, zu untersuchen, wie sich dieselbe abspielen würde, wenn secundäre Hydrazine mit Nitrilen dem Einflusse von Natrium in Benzol unterworfen werden.

Es lag von vornherein auf der Hand, dass dann eine directe Abspaltung von Ammoniak wie oben nicht stattfinden kann, da das eine zu dieser nöthige Wasserstoffatom durch ein Alkyl ersetzt ist, und demzufolge konnte man in diesem Falle um so mehr erwarten, dass der Process nur bis zur Bildung eines Hydrazidins führen würde, welches bei Anwendung von unsymmetrischen Hydrazinen die allgemeine Constitution:



haben musste.

Dass diese Ansicht in der That ihre Bestätigung findet und zwar so, dass das betreffende Hydrazidin ohne Zwischenbildung einer Natriumverbindung direct entsteht, mögen die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen.

a) Nitrile und unsymmetrische Hydrazine.

Einwirkung von β-Methylphenylhydrazin auf Benzonitril.

Methylphenylbenzenylhydrazidin,

$$C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5 . C\begin{matrix} \overset{\overset{NH}{\|}}{} \\ \underset{\underset{H}{|}}{N}\!-\!N \end{matrix}\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} .$$

Gleiche Moleküle Benzonitril (10,3 Grm.) und β-Methylphenylhydrazin wurden mit ungefähr dem doppelten Volumen Benzol verdünnt und diesem Gemisch, das man zum Sieden erhitzte, wurden nach und nach kleine Scheibchen metallischen Natriums zugegeben, bis die Reaction, welche am Rückflusskühler durchgeführt wurde, dadurch beendigt schien, dass die zugefügten Natriumstückchen nicht mehr verbraucht wurden. Eine Entwicklung von Ammoniak trat hierbei nicht auf, doch wurde ebenfalls nur eine geringe Menge Natrium als zur Durchführung der Reaction nöthig befunden. Im Ganzen wurden bei obigen Mengenverhältnissen etwa nur 0,4 Grm. Natrium aufgebraucht. Nach Abdampfen des Benzols blieb im Kolben ein noch schwach nach Benzonitril riechendes, dunkel gefärbtes Oel zurück, das sich in Wasser nicht löste, und auch nach längerem Stehen noch keine Neigung zum Festwerden zeigte. Dasselbe wurde mit warmem Wasser längere Zeit geschüttelt und demselben mit Aether, in dem es sich leicht löste, nach dem Abkühlen wieder entzogen.

Im wässrigen Auszug war Cyannatrium nicht nachweisbar.

Nach Abdunsten des Aethers wurde nun das Oel in wenig verdünntem Alkohol gelöst und stehen gelassen. Am nächsten Tage hatten sich in demselben feine, lange, schwach gelblich gefärbte Krystallnadeln abgeschieden, deren Zahl sich jedoch nur langsam vermehrte, und die ausserordentlich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn, und Petroläther nicht aber in Wasser löslich waren.

Obwohl es unter besonderen Bedingungen gelang, einen den Krystallen entsprechenden Körper aus der alkoholischen Lösung durch vorsichtiges Verdünnen dieser mit Wasser nach längerem Stehen nach und nach in reichlicherer Menge kry-

stallisirt zu erhalten, so wurde doch bald als bester und schnellster Weg der erkannt, dass man oben genanntes Oel in Benzol löste, dieser Lösung so lange Petroläther zufügte, bis sie gerade sich zu trüben anfängt und dann diese einige Stunden lang sich selbst überliess.

Auf diese Weise bekam man den Körper in langen, gelben Krystallen, deren Zahl sich durch erneutes Hinzufügen von Petroläther noch vermehren liess.

Durch nochmaliges Lösen der getrockneten, mit Petroläther gewaschenen Krystalle in Benzol und Fällen mit Petroläther wurden nach mehrmaligem Wiederholen dieser Reinigungsmethode endlich feine, noch schwach gelblich gefärbte Nadeln erhalten, die bei 105° schmelzen und basische Eigenschaften zeigen, d. h. in verdünnten Säuren löslich sind, um mit Alkalien wieder auszufallen.

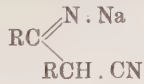
Ihre Analyse entsprach der erwarteten Zusammensetzung des Methylphenylbenzenylhydrazidins.

1. 0,1895 Grm. Substanz gaben 0,5171 Grm. CO_2 u. 0,1110 Grm. H_2O.
2. 0,2042 Grm. Substanz gaben 34,3 Ccm. N bei 18° u. 744 Mm. Druck.

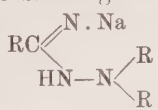
	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	74,67	74,40 %	—
H	6,66	6,50 „	—
N	18,67	—	18,90 %.

Es ist somit nachgewiesen, dass der Körper aus nur 1 Mol. Benzonitril und 1 Mol. Methylphenylhydrazin gebildet ist, eine Thatsache, die durch weiter unten angegebene Analysen homologer Verbindungen und ihrer Abkömmlinge noch erhärtet wird.

Somit reagiren auch die β-Dialkylhydrazine mit Nitrilen unter dem Einflusse metallischen Natriums wie einfache Amidokörper unter Bildung von Hydrazidinen oder Amidrazonen. Wie schon erwähnt, entsteht dabei eine der Dinitrilnatriumverbindung



entsprechende Natriumverbindung der Constitution:



als Zwischenprodukt nicht.

Eine Abänderung der Darstellungsweise dieses Produktes dahin, dass das metallische Natrium durch festes Natriumäthylat ersetzt wurde, führte zu keinem befriedigenden Resultat, auch wenn dabei ein Verdünnungsmittel nicht angewendet wurde. Erst nach mehrstündigem Erhitzen schossen im letzteren Falle an den Natriumäthylatstückchen wenig feine Nädelchen beim Erkalten des Gemisches an, die zwar das Aussehen des oben beschriebenen Körpers hatten, deren Zahl jedoch so gering war, dass eine nähere Untersuchung nicht erfolgen konnte.

Einwirkung von β-Aethylphenylhydrazin auf Benzonitril.

Aethylphenylbenzenylhydrazidin,

$$C_{13}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot C\begin{cases} NH \\ N-N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ H \end{cases}.$$

Das Aethylphenylbenzenylhydrazidin ist ein Körper, der in seinem Verhalten vollkommen der homologen Methylverbindung gleicht. Sein Schmelzpunkt wurde ebenfalls bei 105° gefunden. Es ist spielend leicht löslich in fast allen Solventien ausser Petroläther, Ligroïn und Wasser und lässt sich aus sehr verdünntem Alkohol in langen, flachen, gelblichen Nadeln und ebenso aus einer mit Petroläther versetzten Lösung in Benzol krystallisirt erhalten. Trotz mehrmaligen Umkrystallisirens konnte es nicht weiss erhalten werden. Wie die entsprechende Methylverbindung zeigt es auch basische Eigenschaften, so dass es sich leicht in verdünnten Säuren löst, und aus der sauren Lösung vermittelst Alkalien wieder ausfällt. Bei dem mit Aethylphenylhydrazin gemachten Ansatz bildete sich, wenn auch nur in geringer Menge, merkwürdiger Weise etwas Kyaphenin, das durch seinen Schmelzpunkt 231° und sein Verhalten gegenüber Alkohol, Aether und Eisessig, sowie durch seine Krystallisationsform charakterisirt wurde.

Im wässrigen Auszug des Reactionsproduktes waren geringe Mengen von Cyannatrium nachweisbar, deren Bildung wohl in Zusammenhang mit der des Kyaphenins zu bringen ist.

Die bei der Analyse (Stickstoffbestimmung) gefundenen Werthe sind folgende:

0,1913 Grm. Substanz gaben 30,6 Ccm. N bei 24° u. 753 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N	17,57	17,66 %.

Platindoppelsalz des Aethylphenylbenzenylhydrazidins.

Um einen indirecten Schluss auf die Molekulargrösse des soeben beschriebenen Hydrazidins ziehen zu können, wurde ein Theil desselben in sein Platindoppelsalz übergeführt. Derselbe wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt. Sofort schied sich ein orangegelber Niederschlag ab, der abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Derselbe schmolz bei 196°.

Bei einer Platinbestimmung wurde gefunden, dass:

0,2114 Grm. Substanz 0,0465 Grm. Platin gaben.

	Berechnet für $[C_{13}H_{17}N_3, HCl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	21,89	21,99 %.

Es geht aus dieser Bestimmung hervor, dass ein reguläres Platindoppelsalz vorliegt, und dass demnach auch der Körper das erwartete einfache Molekül $C_{13}H_{17}N_3$ besitzt, sie bestätigt also auch in diesem Sinne die anfangs gemachte Annahme.

Einwirkung von β-Diphenylhydrazin auf Benzonitril.

Diphenylbenzenylhydrazidin,

$$C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5 . C\begin{cases} NH \\ N-N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ H \end{cases}.$$

Das Diphenylbenzenylhydrazidin ist infolge seiner ausgezeichneten Krystallisationseigenschaften ein leicht, aus β-Diphenylhydrazin und Benzonitril vermittelst Natrium entstehender, rein zu gewinnender Körper. Er krystallisirt in feinen, schwach gelblichen Nadeln am besten aus Alkohol, in dem er in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich ist. Der

Schmelzpunkt dieser Verbindung, welche sich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol nur schwer löst, im Gegensatz zu der ausserordentlich grossen Löslichkeit ihrer beiden, bereits beschriebenen Homologen in diesen Lösungsmitteln, liegt bei 170°. Von Wasser und Petroläther wird dieselbe nicht gelöst.

Eine Analyse führte zu folgenden Werthen:

1. 0,1475 Grm. Substanz gaben 0,4037 Grm. CO_2 u. 0,0819 Grm. H_2O.
2. 0,3270 Grm. Substanz gaben 43,8 Ccm. N bei 25° u. 755 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	79,44	79,63 %	—
H	5,92	6,15 „	—
N	14,63	—	14,76 %.

Anmerkung. Bei der Darstellung des unsymmetrischen Diphenylhydrazins konnte eine Angabe E. Fischer's[1]), dass sich das Chlorhydrat desselben leicht aus Alkohol umkrystallisiren lasse, dahin berichtigt werden, dass dies nicht bei Alkohol, sondern bei alkoholischer Salzsäure der Fall ist. Das Diphenylhydrazinchlorhydrat ist vielmehr in Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich, fällt aber auf Zusatz von Salzsäure wieder aus. In heisser, alkoholischer Salzsäure löst es sich gut, und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

Diphenylbenzenylhydrazidinchlorhydrat,

$C_{19}H_{17}N_3$, HCl = $C_6H_5 . C(=NH)(NH-N(C_6H_5)(C_6H_5)) . HCl$.

Eine gewisse Menge des oben beschriebenen Hydrazidins wurde mit verdünnter, wässriger Salzsäure längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Dieselbe blieb ungelöst und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol denselben Schmelzpunkt wie vorher.

Bei Wiederholung des Versuches wurde nun der Salzsäure so lange Alkohol zugesetzt, bis sich das Diphenylbenzenylhydrazidin bei Siedetemperatur gerade gelöst hatte, und die Lösung so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis ein Zusatz von Wasser in derselben keine Trübung mehr verursachte. Beim Eindampfen oder beim Zusatz von Salzsäure schied sich

[1]) Ann. Chem. **190**, 176.

während des Abkühlens ein weisser Körper aus, der löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich dagegen in Aether, Benzol, Petroläther und Salzsäure ist.

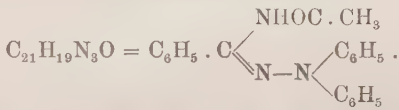
Auf Zusatz von Alkali zur wässrigen Lösung schied sich sofort ein Produkt ab, das nach seinen Eigenschaften als ursprüngliche Base erkannt wurde, deren Chlorhydrat somit in jener neuen Verbindung vorlag.

Bei der directen Bestimmung des Chlorgehaltes in einer wässrigen Lösung desselben mittelst Silbernitrat wurde gefunden, dass:

0,2000 Grm. Substanz 0,0873 Grm. Silberchlorid gaben.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$, HCl:	Gefunden:
Cl	10,97	10,80 %.

Monoacetyldiphenylbenzenylhydrazidin,



$$C_{21}H_{19}N_3O = C_6H_5 . C(NHOC . CH_3)(N{-}N(C_6H_5)_2) . C_6H_5$$

Uebergiesst man die freie Base mit Essigsäureanhydrid, unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade, so löst sie sich mit intensiv gelber Farbe, und es scheiden sich beim Erkalten ebenso gefärbte Krystalle ab, die den Schmelzp. 185° zeigen, in Wasser unlöslich sind und leicht aus Alkohol umkrystallisirt werden können, ohne jedoch ihre Färbung dabei zu verlieren.

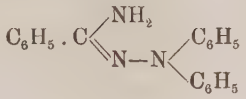
Dieselben wurden einer Analyse unterworfen, welche folgende Resultate gab:

1. 0,1470 Grm. Substanz gaben 0,4130 Grm. CO_2 u. 0,0830 Grm. H_2O.
2. 0,1770 Grm. Substanz gaben 20,6 Ccm. N bei 22° u. 757 Mm. Druck.

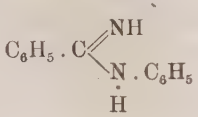
	Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3O$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,59	76,62 %	—
H	5,78	6,27 „	—
N	12,77	—	13,06 %.

Man hat es somit mit einem Monoacetylprodukt zu thun. Auffällig ist hierbei die intensive Färbung desselben; auch ist es interessant, dass das Diphenylbenzenylhydrazidin nur eine

Monoacetylverbindung liefert, also wahrscheinlich in seiner tautomeren Form:

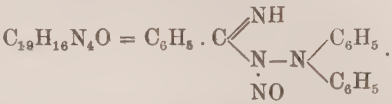


wirkt, während das Benzenylphenylamidin,



unter den gleichen Bedingungen ein Diacetylprodukt liefert.

Nitrosodiphenylbenzenylhydrazidin,



Wenn man in eine eisessigsaure Lösung von Diphenylbenzenylhydrazidin in der Kälte vorsichtig einen Strom salpetriger Säure einleitet, und jene, sobald sie sich braun zu färben beginnt, in kaltes Wasser giesst, so scheidet sich in Flocken ein gelb gefärbter Körper aus, der aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt werden kann, und in den meisten Lösungsmitteln, wie in Aether, Alkohol, Chloroform, sich löst.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1520 Grm. Substanz gaben 23,2 Ccm. N bei 754 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_4O$:	Gefunden:
N	17,72	17,93 %.

Das in dieser Verbindung demnach vorliegende Nitrosoprodukt schmilzt in reinstem Zustande, in dem es eine eigelbe Farbe besitzt, bei 206°. Da dasselbe aber gegenüber dem Licht — im directen Sonnenlicht bräunt es sich sofort — ziemlich empfindlich ist, bräunt es sich mit der Zeit und verändert seinen Schmelzpunkt, der dann tiefer wird. Es schmilzt unter Zersetzung, und wird nur ganz rein erhalten, wenn die salpetrige Säure nicht zu lange eingeleitet wird.

b) Nitrile und symmetrische Hydrazine.

Einwirkung von Hydrazobenzol auf Benzonitril.

Um zu sehen, ob auch symmetrische Hydrazine der Constitution RHN—NHR fähig sind, sich unter dem Einflusse von Natrium mit Nitrilen zu vereinen, wurde ein dementsprechender Versuch mit gleichen Molekülen frisch durch Reduction von Azobenzol mittelst Phenylhydrazin dargestellten Hydrazobenzols und Benzonitril in Benzol gemacht. Trotz mehrstündigen Kochens mit Natriumstückchen wurde jedoch das Hydrazobenzol zum grössten Theile wieder gewonnen; ein kleiner Theil fand sich nach Verdampfen des Benzols zu Azobenzol oxydirt. Das unveränderte Hydrazobenzol wurde charakterisirt durch seinen Schmelzpunkt und durch Benzidinbildung. Das Benzonitril ward ebenfalls als solches im Rückstande wieder gewonnen.

Es scheinen somit die der Amidogruppe beraubten Hydrazine nicht im Stande zu sein, sich mit Nitrilen zu vereinen, wie ihre isomeren unsymmetrischen Hydrazine.

Anmerkung. Versuche, welche eine Hydrazidinbildung mit Nitrilen der aliphatischen Reihe bezweckten, haben bis jetzt noch keine fassbaren Resultate ergeben. Bei einem Ansatze von Acetonitril mit β-Methylphenylhydrazin wurden die beiden Verbindungen zum grössten Theile unverändert wieder gewonnen. Es scheint somit, dass auch hier die Nitrile der Fettreihe sich anders verhalten, wie die aromatischen.

Schluss.

Durch die vorliegende Untersuchung ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass Nitrile und Hydrazine unter dem Einflusse von Natrium, soweit sie beide aromatischer Natur sind, Verbindungen eingehen, welche bei Mitwirkung primärer Hydrazine dadurch entstehen, dass

2 Mol. Nitril sich mit 1 Mol. Hydrazin unter Austritt von Ammoniak

vereinen, die aber, sobald die Hydrazine secundäre sind, und zwar unsymmetrische, durch Zusammentritt von

1 Mol. Nitril und 1 Mol. Hydrazin

sich bilden.

Wird in diesem Falle durch die experimentellen Ergebnisse die ursprünglich erwartete Bildung von Hydrazidinen bestätigt, so führen in jenem die theoretischen Erwägungen zur Bildung eines Triazolringes, eine Annahme, welche ebenfalls durch die auf experimentellem Wege gefundenen Resultate bekräftigt wird.

Es sind somit durch diese Arbeit zwei neue Synthesen, einestheils von Triazolen, anderentheils von Hydrazidinen, eröffnet, vermittelst derer sich den bereits bekannten Verbindungen dieser Art zahlreiche neue hinzufügen lassen, durch Combination der verschiedenen Nitrile mit verschiedenen Hydrazinen, zumal wenn man bedenkt, dass sich die Synthese von Triazolen noch dahin erweitern lassen wird, dass man 2 Mol. verschiedener Nitrile mit einem Hydrazin in Wirkung treten lassen kann. Einige Versuche in dieser Richtung haben bereits ergeben, dass in diesem Falle ein Körper entsteht, der sich als verschieden erweist von den beiden Verbindungen, die entstehen würden, wenn man die beiden angewandten verschiedenen Nitrile einzeln mit dem entsprechenden Hydrazin dem Einflusse von Natrium unterwirft.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. E. von Meyer im Laboratorium für organische Chemie der Königl. Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Es drängt mich, meinen hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. E. von Meyer auch an dieser Stelle für die mir hierbei in liebenswürdigster Weise gebotene Anregung und Unterstützung, sowie für das mir jederzeit in reichlichstem Maasse entgegengebrachte Interesse meines unwandelbar aufrichtigsten Dankes zu versichern.